doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2024.04.006

含 CL-20 的微孔发射药的设计及性能研究*

郑杭生① 崔立宝① 丁亚军① 李成龙① 顾 晗① 王晓倩②
①南京理工大学化学与化工学院(江苏南京,210094)
②驻太原地区防化军代室(山西太原,030000)

[摘 要] 为了研究六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)含量及微孔结构对发射药性能的影响,采用超临界发泡工艺设计并制备了含 CL-20 的微孔发射药。利用扫描电子显微镜(SEM)观察了发射药的形貌结构,通过密闭爆发器实验、简支梁冲击仪和摩擦感度仪等研究了发射药的燃烧性能、力学性能和感度。结果表明:CL-20 颗粒均匀地分散在样品表面及内部,样品内部形成了大量尺寸为 0.08 ~ 2.00 μm 的泡孔;CL-20 颗粒的加入降低了样品的力学性能,CL-20 含量越高,样品的抗冲击强度与拉伸强度降低得越明显;随着 CL-20 含量的增加,样品的摩擦感度和静电感度会随之升高,燃速也会得到一定程度的提高;经发泡改性后的样品的力学性能弱于未经发泡改性的样品;发泡工艺能够抑制因 CL-20 含量上升而导致的感度上升;经过发泡后的样品,燃烧性能得到了显著提升,样品的 *L-B*(相对动态活度-相对压力)曲线在 *B* 为 0 ~ 0.10 范围内即出现急速上升趋势,*L* 在 *B* 为 0.14 ~ 0.18 范围内达到最大,CL-20 质量分数为 15% 和 20% 时,L_{max} 分别为 14.39 $MPa^{-1} \cdot s^{-1}$ 和 9.70 $MPa^{-1} \cdot s^{-1}$。

[关键词] 微孔发泡;超临界流体;发射药;CL-20;燃烧;感度;力学性能
[分类号] TQ562

Design and Performance Study on Microporous Gun Propellant Containing CL-20

JIA Hangsheng①, CUI Libao①, DING Yajun①, LI Chenglong①, GU Han①, WANG Xiaoqian②
①School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)
②Military Representative Office in Taiyuan District (Shanxi Taiyuan, 030000)

[**ABSTRACT**] In order to study the influence of hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) content and microporous structure on the performance of gun propellant, a supercritical foaming process was used to design and prepare microporous gun propellants containing CL-20. Morphology and structure of the gun propellant were observed using scanning electron microscopy (SEM). Combustion performance, mechanical properties, and sensitivity were studied by closed bomb tests, simply supported beam impact tests, and friction sensitivity tests, respectively. The results show that CL-20 particles uniformly disperse on the surface and interior of the sample, and a large number of bubbles with sizes ranging from 0.08 to 2.00 μm were formed inside the sample. The addition of CL-20 particles reduces mechanical properties of the samples. The higher the content of CL-20, the more significant the decrease in the impact strength and tensile strength of the sample. With the increase of CL-20 content, friction sensitivity and electrostatic sensitivity of the sample will also increase, and burning rate will be improved to a certain extent. Mechanical properties of the sample after foaming modification are weaker than those of the sample without foaming modification. Foaming process can suppress the increase in sensitivity caused by the increase in CL-20 content. After foaming, combustion performance of the sample is significantly improved. *L-B* (relative dynamic vivacity-relative pressure) curves of the sample show a rapid upward trend in the range of *B* from 0 to 0.10. And it reaches the maximum in the range of *B* from 0.14 to 0.18. When the mass fraction of CL-20 is 15% and 20%, L_{max} is 14.39 $MPa^{-1} \cdot s^{-1}$ and 9.70 $MPa^{-1} \cdot s^{-1}$, respectively.

[**KEYWORDS**] microporous foaming; supercritical fluid; gun propellant; CL-20; combustion; sensitivity; mechanical property

* 收稿日期:2023-12-26
第一作者:郑杭生(1998—),男,硕士研究生,主要从事含能材料的研究。E-mail:2216189400@qq.com
通信作者:李成龙(1990—),男,博士,主要从事含能材料的研究。E-mail:lclzzz@126.com

0 引言

提高材料的能量密度,将高能材料添加到发射药中,可以提高发射药的能量性能[1-2]。研究人员在发射药配方中选择或增加高能量组分方面不断进行着尝试。Sanghavi 等[3]制备了一种 HMX(奥克托今)基 LOVA(低易损性)发射药,不但提高了发射药的能量,还使发射药在易损性、稳定性和压缩百分比方面表现出相当大的改善;同时,火焰温度也略有下降。此外,研究者还将 RDX(黑索今)加入到发射药和推进剂中,研究了 RDX 的含量和粒度对含能材料燃烧性能、力学性能和感度的影响[4-6]。相比于 RDX、HMX,CL-20(六硝基六氮杂异伍兹烷)作为目前应用中能量最高的单质炸药[7-8],在提高发射药和固体推进剂能量这一领域同样具有极高的应用潜力[9-10]。

超临界 CO_2 发泡技术普遍应用于塑料、橡胶、弹性体等材料的微孔发泡中,可在聚合物中产生大量泡孔,大大改变材料原本的形貌。将该技术应用在含能材料领域,同样具有相当大的潜力[11-13]。利用该技术,可在发射药中的特定区域形成大量特定尺寸、特定泡孔密度的微孔,从而使发射药获得特定的燃烧规律和独特的物理性质。目前,研究者通过超临界 CO_2 发泡工艺制备出了不同组分和形态的微孔发射药,研究了超临界 CO_2 的溶解度、发泡温度和发泡时间等对成核结构的影响,给出了理想的发泡时间和发泡温度,并对发泡后发射药的断面形貌、力学性能以及燃烧性能进行了探究,相关的工艺已经非常成熟[14-18]。同时,相关研究表明,经超临界 CO_2 发泡后的微孔可燃材料中,随着其他高能组分含量的增加,对孔的结构有重要影响,并可使试样的燃烧时间明显缩短[19-21]。

为了在提升发射药本身能量性能的同时,改善发射药燃气释放规律,以满足发射药整体能量性能的要求,在成熟 15/1 单孔管状药药型的基础上,通过后期超临界 CO_2 发泡工艺改性,在单孔管状发射药内部形成大量泡孔;同时,在成熟的发射药配方中,通过添加不同含量的 CL-20,使发射药本身能量性能得到一定程度的提升,从而在燃烧过程中获得更大燃面的同时释放更多的能量,理论上获得了一种具有较高能量释放性能和较好燃烧规律的单孔管状发射药。研究了不同 CL-20 含量以及发泡工艺对发射药燃烧性能、力学性能及感度方面的影响,以期为 CL-20 和超临界 CO_2 发泡技术在发射药中的应用提供技术性支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:太根吸收药片,含硝化纤维素(NC)、太根(TEGN)和二号中定剂(C_2),泸州北方化学工业有限公司;丙酮、乙醇,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;CL-20,辽宁庆阳化学工业公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA),纯度 99%,上海 Adamas-beta 公司;去离子水,自制。

仪器:BT0211-4 型捏合机,红星化工机械厂;TJ-10T 型油压机,天津市第二锻压机床厂;HA220-50-06 型超临界 CO_2 发生装置,海安县石油科研仪器有限公司;AHX 安全型水浴烘箱,南京理工大学机电总厂;Quanta 250FEG 型扫描电镜,美国 FEI 公司;BFH-12 型落锤冲击实验机,美国Idea Science 公司;100 mL 密闭爆发器,咸阳宝丰机械电器有限公司;CMT4254 型万能材料实验机,深圳新三思材料检测有限公司;XSPARK10 型静电火花感度测试仪、FSKM10 型摩擦感度仪,捷克 OZM 公司。

1.2 样品制备

含 CL-20 的整体成型泡沫发射药主要由 CL-20、NC、TEGN、MMA 及其他功能性组分组成。采用半溶剂法挤压成型工艺制备 15/1 单孔管状药。其中,MMA 的质量分数为 8%;NC 与溶剂的质量比为 0.12∶1.00,乙醇和丙酮混合溶剂的质量比为 1∶2;在此基础上,分别添加质量分数为 15% 和 20% 的 CL-20,制成待测样品,标记为样品 1#、2#。随后,分别取部分样品 1#、2#为基体,采用超临界 CO_2 微孔发泡工艺对样品进行处理。发泡过程中,控制饱和压力为 15 MPa、饱和温度为 40 ℃、饱和时间为 24 h、解吸附时间为 5 min、解吸附温度为 20 ℃、发泡温度为 90 ℃、发泡时间为 60 s。制备了 2 种泡沫发射药,标记为样品 3#、4#。

图 1 为含 CL-20 的整体成型泡沫发射药的制备工艺流程。

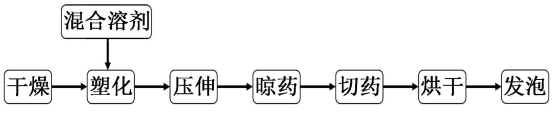


图 1 含 CL-20 整体成型泡沫发射药的制备工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of the foam gun propellant containing CL-20

1.3　性能测试

微观形貌:通过扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行表征。测试方法为:将所制备的样品分散在导电胶上,然后进行喷金处理,以加强样品的导电性。

燃烧性能:根据 GJB 770B—2005 方法 703.1,密闭爆发器燃烧室内膛容积为 100.03 cm^3,点火药为 2#NC,点火压力为 10 MPa,装填密度为 0.2 g/cm^3,实验温度为常温(20 ± 2)℃。

力学性能:拉伸强度测试采用 GJB 770B—2005 方法 413.1,加载速率 5 mm/min;抗冲击强度根据 GJB 770B—2005 方法 417.1 简支梁法,实验温度分别为常温(20 ± 2)℃和低温(− 40 ± 2)℃。

感度测试:根据 GJB 772A—1997 中方法 602.1 摩擦感度爆炸概率法,对样品进行摩擦感度测试。测试温度 23 ℃,相对湿度(RH)为 50%,落锤质量 1.5 kg,药量 20.0 mg,表压 2.45 MPa,摆角 80°。根据 WJ/9038.3—2004 中第 3 部分静电火花感度,对样品进行静电感度测试。测试温度 26 ℃,相对湿度(RH)为 49%,药量 25.0 mg,放电电容 0.22 μF,放电间隙 0.50 mm,负极放电,串联电阻 100 kΩ。

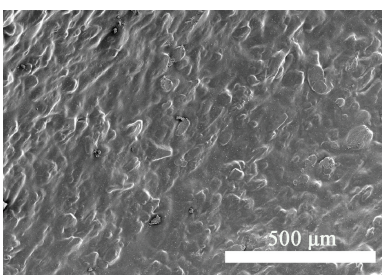
2　结果与讨论

2.1　发射药的微观结构

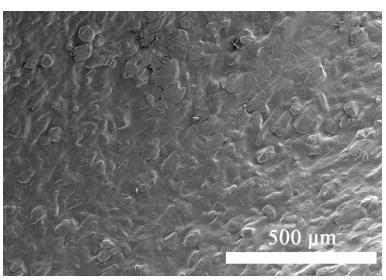
利用 SEM 对不同样品表面及内部形貌进行观察,如图 2 ~ 图 3 所示。

从图 2 可以看到,样品表面并非平整光滑,而是呈现出凹凸不平的形貌。凸起部分轮廓表现为不规则多边形,尺寸为 10~60 μm。推测样品接近表面处存在部分 CL-20 颗粒,由于被发射药基体包裹而形成了凸起;并且,样品中 CL-20 添加量较高,所以众多的凸起形成了样品表面凹凸不平的形貌。此外,对比图 2(a)和图 2(c)可以发现,与未经过发泡处理的样品表面仅呈现凹凸不平的形貌不同,经过发泡处理后的样品表面分布了大量尺寸为 1~10 μm 的空洞。这是因为,在发泡工序后期存在降压、升温过程,该过程打破了发射药内部超临界 CO_2 流体体系的热力学平衡,致使 CO_2 脱离超临界状态,除部分 CO_2 在发射药内部聚集成核并膨胀形成泡孔外,另有部分 CO_2 从发射药内部经表面溢出至外界,从而在表面形成空洞。

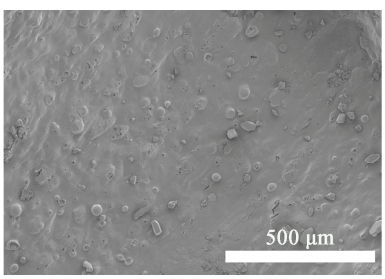
从图 3(a)和图 3(b)可以看到,样品切开后,内部暴露出大量粒度为 10 ~ 50 μm 的颗粒,还有部分颗粒被剥离发射药基体后留下的凹坑,这些颗粒均为样品制备捏合工序中添加的高能组分 CL-20 颗粒。结合图 2(a)、图 2(b)、图 3(a)和图 3(b)可以看到,样品经过充分捏合工序后,CL-20 颗粒已经充分分布在样品内部及表面。从图 3(c)和图 3(d)可以看到,样品中存在大量尺寸为0.08~2.00 μm的泡孔。在发泡过程中,样品内发射药基体与超临界 CO_2 流体的均相体系的热力学状态被打破,发射药基体中形成大量气核,由于气体的运动、气核的长大,形成了大量微小的泡孔。这些泡孔的存在将有



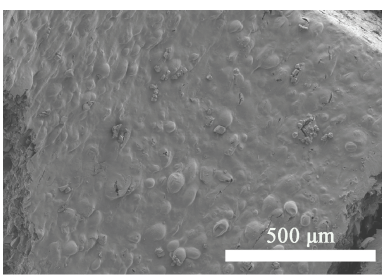
(a)1#样品



(b)2#样品



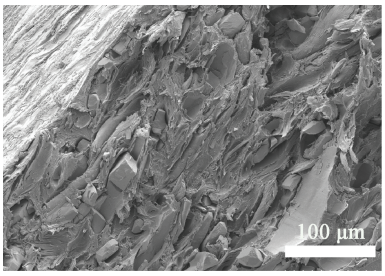
(c)3#样品



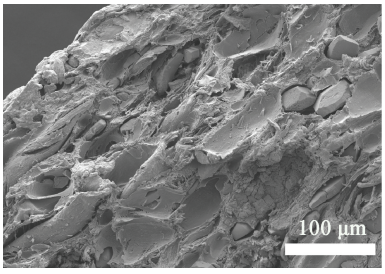
(d) 4#样品

图 2　不同样品表面的 SEM 图

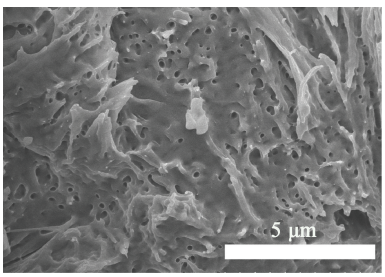
Fig. 2　SEM images of surfaces of different samples



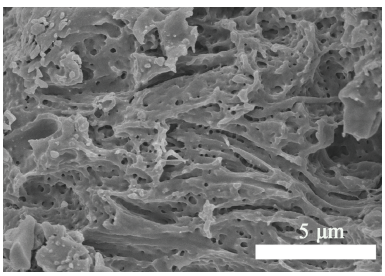
(a)1#样品



(b)2#样品



(c)3#样品



(d)4#样品

图3　不同样品内部的SEM图

Fig. 3　SEM images inside different samples

助于样品燃烧过程中增大燃面,提高燃烧渐增性。

2.2　力学性能

表1为不同样品分别在常温(20±2)℃和低温(−40±2)℃下的抗冲击强度。样品3#、4#中除了添加了较高含量的CL-20(质量分数分别为15%和20%)外,还进行了发泡处理,改变了发射药原来的内部物理结构,从而使发射药的受力状态发生改变。

表1　样品在不同温度条件下的抗冲击强度

Tab. 1　Impact strength of samples under different temperature conditions

样品	抗冲击强度/(kJ·m^{-2})	
	20 ℃	−40 ℃
1#	46.47	7.64
2#	39.96	9.23
3#	16.11	6.89
4#	15.24	6.53

从表1可以发现,未发泡样品中CL-20的质量分数从15%增加至20%,常温下的抗冲击强度降低了14.00%。这是因为,在制备样品的压伸成型工序中,NC大分子链沿着塑性流动方向伸展取向,当发射药受到径向冲击载荷时,受力方向垂直于NC大分子链排列方向,断裂首先表现为非取向区域范德华力和氢键的破坏,随后为取向的NC大分子链的共价键发生断裂。由于样品中添加的CL-20颗粒与样品基体的抗冲击能力存在差异,当样品受到径向冲击载荷时,CL-20颗粒从基体上脱落,使样品中存在较多的空穴。这些空穴引起应力集中现象,使得样品的抗冲击能力下降。CL-20添加量越多,样品中的空穴也就越多,抗冲击能力下降得也就越明显。此外,CL-20的加入不但降低了NC的含量,也会影响发射药中NC大分子的取向和分子间作用力的形成,这些都会使样品的抗冲击能力减弱。

表1中,经发泡工艺改性后的样品中,CL-20质量分数从15%增加至20%,抗冲击强度略有降低,常温和低温下分别降低了5.40%和5.22%。这是因为,随着CL-20含量的增加,样品中的应力集中点相应增加。此外,发射药中形成泡孔的成核机理分为均相成核和异相成核[22]。在发泡过程中,除发射药基体中因均相成核机理形成大量尺寸较小的小型泡孔外,CL-20颗粒的存在也为泡孔的异相成核提供了成核位点,大量的CL-20颗粒周围形成了较大尺寸的形状不规则的泡孔。同时,CL-20颗粒与发射药基体间存在界面,甚至空穴,这都会使发射药基体内缺陷增加,泡孔壁厚度减小,承受冲击载荷的有效截面积减少,从而样品的抗冲击强度降低。CL-20含量增加后,这一现象更加明显,样品抗冲击强度进一步降低。

从表1还可以发现,同一温度下,相同CL-20含量的发泡改性样品的抗冲击强度相较未发泡样品下降较多。这是由于,发泡样品中CL-20颗粒周围及基体中有较多泡孔的存在,改变了发射药原来的内部物理结构,大大增加了样品中的缺陷,加剧了样品

中的应力集中现象。在存有应力集中的部位,首先达到断裂强度,进而引发微裂纹的产生,在宏观上表现为发射药样品的断裂。

最后,通过对比常温和低温条件下不同样品的抗冲击强度可以发现,低温时,每种发射药的抗冲击强度都远远低于在常温时的抗冲击强度。这是因为,随着温度的降低,发射药由塑性形变逐渐变为脆性断裂,并且温度越低,低温冷脆特性越会加剧。所以,低温条件下的样品会明显表现出较低的抗冲击强度[23]。

表 2 为不同样品在常温下的拉伸强度。可以发现,发泡改性样品中,CL-20 的质量分数从 15% 增加至 20%,拉伸强度也从 19.72 MPa 降低至 12.26 MPa,下降了 37.83%。初步认为,这是由于 CL-20 颗粒与样品基体的界面结合状态不佳,导致 CL-20 颗粒与基体间存在空隙、裂纹,以及 CL-20 颗粒脱落产生凹坑造成的。这些都极易导致发射药结构变得疏松,易产生应力集中点,进而降低发射药的拉伸性能。并且,随着 CL-20 质量分数的增加,这一现象更加明显。当发射药样品中 CL-20 质量分数从 15% 增加至 20%,断裂伸长率由 24.33% 变为 27.73%,得到一定程度的提高。这是因为,当受到拉伸作用时,发射药中的泡孔结构会发生形变,这在一定程度上增大了材料的延展性;且CL-20在发泡过程中起到成核位点的作用,随着 CL-20 含量的增加,发射药中泡孔的密度增加,故而断裂伸长率增大。

表 2　不同样品常温下的拉伸强度

Tab. 2　Tensile strength of different samples at room temperature

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
1#	26.84	42.26
2#	25.21	41.86
3#	19.72	24.33
4#	12.26	27.73

此外,由表 2 还可以发现,未经发泡改性样品的拉伸强度分别为 26.84 MPa 和 25.21 MPa,明显高于经过发泡后的样品。而发泡后的样品拉伸强度为 19.72 MPa 和 12.26 MPa,分别降低了 26.53% 和 51.37%。断裂伸长率也分别由样品 1# 和 2# 的 42.26% 和 41.86% 降低至样品 3#和4#的 24.33% 和 27.73%。这主要是因为,经发泡后,在样品拉伸方向上,聚合物固体含量降低,承受载荷的能力随之下降,由此拉伸强度降低,并导致在受到拉伸作用时更早断裂,断裂伸长率同步降低。

2.3　燃烧性能

为了比较不同样品的燃烧性能,对样品进行了密闭爆发器实验。结果如图 4 ~ 图 6 所示。其中:p 为压力;t 为时间;L 为发射药的相对动态活度;B 为相对压力,即压力与最大压力的比;u 为发射药的燃速。

从图 4 中不同样品的 p-t 曲线可以看出,样品开始燃烧后,在 10.98~273.73 MPa 压力段范围内,各样品达到相同压力的次序依次为样品 4#、3#、2#、1#。随着 CL-20 含量的增加,样品燃烧的 p-t 曲线上

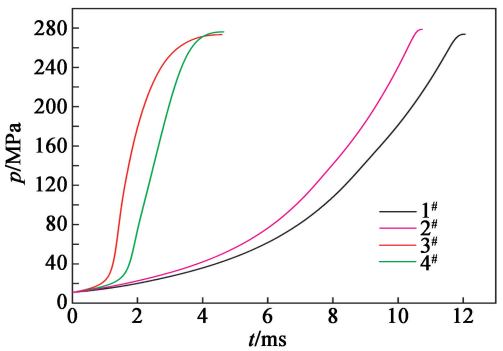
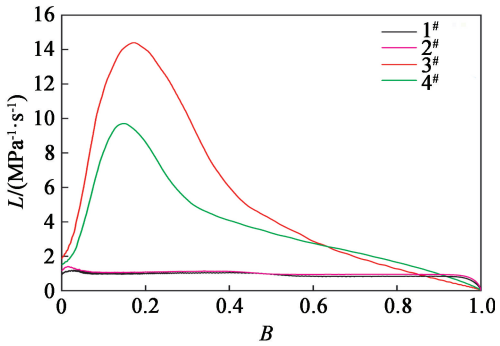
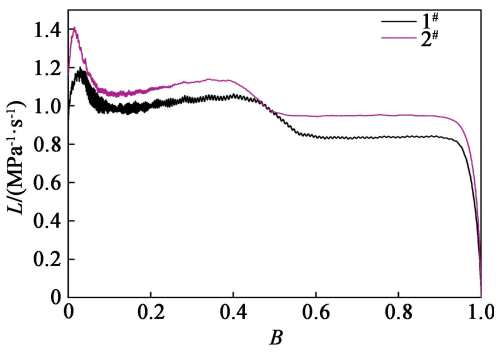


图 4　不同样品的 p-t 曲线

Fig. 4　p-t curves of different samples



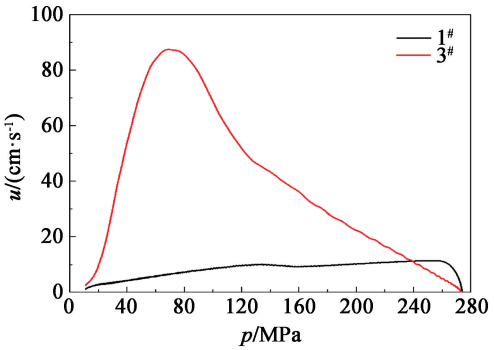
(a)4 个样品的对比



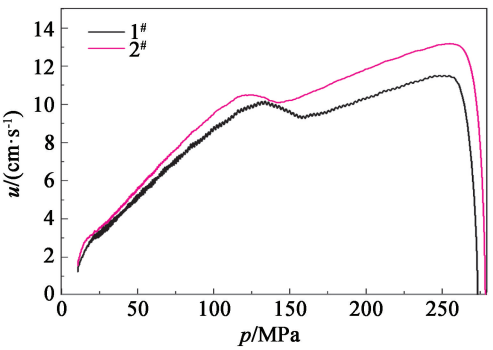
(b)样品 1#与样品 2#对比

图 5　不同样品的 L-B 曲线

Fig. 5　L-B curves of different samples



(a)样品 1#与样品 3#对比



(b)样品 1#与样品 2#对比

图 6　不同样品的 *u-p* 曲线

Fig. 6　*u-p* curves of different samples

升得更加明显,达到相同压力的时间更短,且峰值压力也更高。这是由于,CL-20 为高能组分,相对于传统发射药组分,CL-20 燃烧时能够释放出较高的能量。因此,添加较高含量的 CL-20 可以达到更高的峰值压力。此外,还可以发现,未发泡改性样品的 *p-t* 曲线与发泡改性样品的有较大区别,样品 3#、4#燃烧结束时间分别为 4.59 ms 和 4.65 ms,明显早于未发泡改性样品 1#、2#。这是由于,样品 3#、4#采用了超临界 CO_2 发泡工艺,能够使发射药内部及表面形成大量微米级泡孔,燃烧时暴露更大的燃面,产生更多的燃气和更强的燃气压力,大大增加发射药燃速,从而使得样品 3#、4#更早达到最大压力,燃烧结束时间明显缩短。

从图 5(a)可以看出,发泡改性工艺使样品 3#、4#与未发泡改性样品 1#、2#的 *L-B* 曲线呈现较大区别。在 *B* 为 0~0.80 范围内,样品 3#、4#的 *L-B* 曲线更加高耸,*L* 明显高于曲线相对平坦的样品 1#、2#。究其原因,是由于样品 3#、4#经过超临界 CO_2 发泡工艺改性后,内部及表面形成了大量泡孔,燃烧时能够暴露出更大的面积与外界接触,从而使药粒有更多面积参与燃烧,生成更多的火药燃气,获得了更高的 *L*。对于样品 3#和 4#,在 *B* 为 0 ~0.10 范围内,*L* 即出现急速上升趋势;并在 *B* 为 0.14 ~0.18 范围内,*L* 达到最大,L_{max} 分别为 14.39 $MPa^{-1}\cdot s^{-1}$ 和 9.70 $MPa^{-1}\cdot s^{-1}$。

图 5(b)中可以发现,样品 1#、2#的 *L-B* 曲线呈现出较为平坦的燃烧趋势,与传统单孔管状药的 *L-B* 曲线类似。但由于样品 2#的 CL-20 含量高于样品 1#,这意味在燃烧时样品 2#中有更多的 CL-20 颗粒能够提供能量,故样品 2#的 *L-B* 曲线基本高于样品 1#。样品 2#的 L_{max} 达到 1.41 $MPa^{-1}\cdot s^{-1}$,比样品 1#的 1.20 $MPa^{-1}\cdot s^{-1}$ 提升了 17.50%。样品 1#与 2#的燃烧过程主要分为 *B* =0.08 ~0.50 和 *B* =0.50 ~0.93 共 2 个阶段。在 *B* 为 0.08 ~0.50 阶段,样品 1#、2#的 *L* 略有上升,呈现出一定的渐增性;在 *B* 为 0.50 ~0.93 阶段,样品 1#、2#的 *L* 几乎表现为平行于 *X* 轴的直线,具有典型的恒面燃烧特征;当 *B* 在 0.93 附近时,样品 1#、2#的 *L* 急剧下降至 0。

从图 6(a)可以发现,发泡改性后样品的燃速远远高于未发泡改性样品。其中,样品 3#最高燃速可达到 87.50 cm/s,而样品 1#的最高燃速仅为 11.33 cm/s。发泡改性前、后,样品的最高燃速增加了 672.29%。燃速增加的原因是,微孔发射药内存在大量的泡孔,使燃面增大,从而燃速大幅提升。此外,从图 6(b)中可以发现,当样品中 CL-20 的质量分数从 15%增加至 20%时,燃速也随之增加,但是增加幅度较小;其中,最高燃速由样品 1#的 11.33 cm/s 增加到了样品 2#的 13.15 cm/s,提升了 16.06%。

2.4　感度测试

表 3 为不同样品的感度测试结果。

表 3　不同样品的感度

Tab. 3　Sensitivities of different samples

样品	摩擦感度/%	静电感度/J
1#	36	1.25
2#	48	0.35
3#	40	0.51
4#	44	0.35

从表 3 可以看到,同一 CL-20 含量条件下,发泡与未发泡样品的摩擦感度(爆炸概率)相差较小,仅出现 4%的差距。总体上,CL-20 含量越高,样品的摩擦感度也越高,这与 CL-20 本身高能量、高感度的理化特性相符合。对于未发泡样品而言,当 CL-20

质量分数从 15% 提高到 20% 时,摩擦感度由 36% 提高到 48%,提高了 12%。而对于发泡样品,同样 CL-20 质量分数从 15% 提高到 20%,摩擦感度由 40% 提高至 44%,仅提高了 4%。这表明发泡工艺能够抑制样品因 CL-20 含量上升导致的摩擦感度上升。这可能是由于发泡工艺需要将样品浸润于超临界 CO_2 中,超临界 CO_2 作用下,基质与 CL-20 固体颗粒能够结合得更加紧密。这有助于 CL-20 固体颗粒在受到外界作用时,将机械作用传递给基质,而不会单独承受机械作用,造成应力集中,并形成热点。总体上,不同样品的摩擦感度均小于 50%。

由表 3 中不同样品的静电感度可以看到,随着 CL-20 含量的提高,发泡与未发泡样品的静电感度都有提升,发火能量降低,这也符合 CL-20 的物理化学性能。CL-20 质量分数由 15% 增加到 20% 后,发泡和不发泡工艺的样品发火能量分别降低了 0.16、0.90 J。在不同 CL-20 含量下,2 种工艺导致的静电感度发火能量差异较大。CL-20 质量分数为 15% 时,发泡改性样品静电感度发火能量降低了 0.74 J;在 CL-20 质量分数为 20% 时,无论是否发泡改性,样品的静电感度没有差异。这说明 CL-20 含量是影响药剂静电感度的主要因素,而在一定含量范围内,发泡工艺会降低感度。总体上,发泡后样品的静电感度要小于 0.80 J。

3　结论

将高能材料 CL-20 应用于常规单孔管状药中,旨在提升发射药整体的能量性能。同时,通过成熟的超临界 CO_2 发泡工艺,在发射药内部形成了具有更大燃面的多孔结构。在发射药燃烧时,在发泡发射药高燃速的基础上,能够通过 CL-20 本身的高能特性,获得更高的燃速和更强的能量释放效果。得到的主要结论如下:

1)CL-20 颗粒能够均匀分布在样品内部及表面。同时,经发泡工艺后,样品内部及表面形成大量的泡孔,表明样品的能量性能与燃烧性能得到改善。

2)CL-20 颗粒的添加以及发泡工艺能够对样品的力学性能产生影响。CL-20 颗粒的加入以及发泡后产生的泡孔均导致样品的拉伸强度和抗冲强度出现不同程度下降;并且,随着 CL-20 含量的增加,这一现象更加明显。因此,CL-20 含量不宜过高。

3)CL-20 的添加以及发泡工艺使样品获得了更好的燃烧性能。经发泡工艺后,样品的燃烧时间极大缩短,达到了 4.59 ms;同时,L 也得到大幅度提高,样品 3# 的 L_{max} 达到了 14.39 $MPa^{-1} \cdot s^{-1}$,相比相同 CL-20 含量的样品 1#(L_{max} = 1.20 $MPa^{-1} \cdot s^{-1}$)提升了 1 099.17 %。对于未发泡样品,随着 CL-20 含量的增加,样品也获得了更高的 L-B 曲线,燃速也随之得到一定程度的增大。

4)CL-20 颗粒的添加以及发泡工艺使样品的感度提升。在相同 CL-20 含量条件下,发泡与未发泡样品的摩擦感度(爆炸概率)仅出现 4% 的差距。相同的发泡工艺条件,样品的摩擦感度和静电感度随 CL-20 含量的增加而有一定程度提升。而发泡工艺能够抑制样品感度因 CL-20 含量上升而导致的感度上升。总体上,不同样品的摩擦感度均小于 50%,静电感度小于 0.80 J。

参 考 文 献

[1] CHENG T. Review of novel energetic polymers and binders-high energy propellant ingredients for the new space race [J]. Designed Monomers and Polymers, 2019, 22(1): 54-65.

[2] 肖忠良. 火炸药导论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2020.

[3] SANGHAVI R R, KAMALE P J, SHAIKH M A R, et al. HMX based enhanced energy LOVA gun propellant [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1/2): 532-534.

[4] LIANG T X, ZHANG Y K, MA Z L, et al. Energy characteristics and mechanical properties of cyclotrimethylenetrinitramine (RDX)-based insensitive high-energy propellant [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 15313-15323.

[5] CHEN L, LI Q, ZHAO L Y, et al. Enhancement strategy of mechanical property by constructing of energetic RDX@CNFs composites in propellants, and investigation on its combustion and sensitivity behavior [J]. Combustion and Flame, 2022, 244: 112249.

[6] 豆松松, 曹永杰, 张明安, 等. RDX 粒度对某高能硝胺发射药燃烧性能的影响[J]. 装备环境工程, 2022, 19(3): 52-57.
DOU S S, CAO Y J, ZHANG M A, et al. RDX particle size on combustion performance of a high-energy nitramine propellant [J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(3): 52-57.

[7] BOLTON O, SIMKE L R, PAGORIA P F, et al. High power explosive with good sensitivity: a 2∶1 cocrystal of CL-20∶HMX [J]. Crystal Growth & Design, 2012, 12(9): 4311-4314.

[8] URBELIS J H, YOUNG V G, SWIFT J A. Using solvent

effects to guide the design of a CL-20 cocrystal [J]. CrystEngComm, 2015(7): 1564-1568.

[9] 解德富, 黄振亚, 宋亚苹, 等. 乙二胺-三乙烯二胺高氯酸盐对高能发射药热分解反应的影响[J]. 火炸药学报, 2020, 43(2): 208-212.
XIE D F, HUANG Z Y, SONG Y P, et al. Effect of ethylenediamine triethylenediamine perchlorate on thermal decomposition reaction of high-energy gun propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2020, 43(2): 208-212.

[10] LI M M, HU R, XU M H, et al. Burning characteristics of high density foamed GAP/CL-20 propellants [J]. Defence Technology, 2022, 18(10): 1914-1921.

[11] 应三九, 徐复铭. 发射药超临界发泡微孔制备技术研究[J]. 兵工学报, 2013, 34(8): 1028-1036.
YING S J, XU F M. Research on supercritical fluid foaming technology for preparation of microcellular foamed propellants [J]. Acta Armamentarii, 2013, 34(8): 1028-1036.

[12] COLTON J S, SUH N P. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: theoretical considerations [J]. Polymer Engineering and Science, 1987, 27(7): 485-492.

[13] COLTON J S,SUH N P. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part II: experimental results and discussion [J]. Polymer Engineering and Science, 1987, 27(7): 493-499.

[14] 薛寡炜. 超临界流体在结构微孔发射药中的制备及应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
XUE A W. Study on the preparation and application of the supercritical fluid technology in the manufacturing of the structural micro-foam propellants [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2012.

[15] 张一鸣, 丁亚军, 罗元香, 等. 分层结构微孔球扁药制备条件对其燃烧性能的影响[J]. 含能材料, 2017, 25(3): 248-252.
ZHANG Y M, DING Y J, LUO Y X, et al. Effects of preparation conditions on combustion performance of microcellular oblate spherical propellants with layered structure [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(3): 248-252.

[16] DING Y J, YING S J, XIAO Z L, et al. Cell structure of microcellular combustible object foamed by supercritical carbon dioxide [J]. Defence Technology, 2019, 15(3): 419-425.

[17] 刘慧娜, 应三九,丁亚军, 等. 碳纤维增强微孔可燃壳体的制备及性能研究[J]. 火炸药学报, 2021, 44(1): 96-100.
LIU H N, YING S J, DING Y J, et al. Preparation and performance of carbon fiber reinforced microcellular combustible cartridge cases [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2021, 44(1): 96-100.

[18] 张硕,丁亚军, 应三九. 微孔 NC/TEGN/RDX 复合材料的制备及力学性能[J]. 含能材料, 2019, 27(3): 210-215.
ZHANG S, DING Y J, YING S J. Fabrication and mechanical properties of micro-porous NC/TEGN/RDX composites [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2019, 27(3): 210-215.

[19] YANG W T, LI Y X, YING S J. Fabrication, thermoanalysis, and performance evaluation studies on RDX-based microcellular combustible objects [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2014, 39(4): 568-573.

[20] LI Y X, YANG W T, YING S J. Investigation on the foaming behaviors of NC-based gun propellants [J]. Defence Technology, 2014, 10(3): 261-268.

[21] YANG W T, LI Y X, YING S J. An investigation of the preparation and performance of microcellular combustible material [J]. Central European Journal of Energetic Materials, 2014, 11(2): 257-269.

[22] 李应林, 向帮龙, 蒋亚静, 等. 微孔发泡成核理论新进展[J]. 现代塑料加工应用, 2006, 18(6): 59-61.
LI Y L, XIANG B L, JIANG Y J, et al. New nucleation theory progress in microcellular foaming [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2006,18(6): 59-61.

[23] 张邹邹, 周敬, 杨丽侠, 等. 温度对粒状发射药动态力学性能的影响[J]. 火炸药学报, 2015, 38(2): 86-88.
ZHANG Z Z, ZHOU J, YANG L X, et al. Effects of temperature on the dynamic mechanical properties of granular gun propellant [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2015, 38(2): 86-88.